

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320276

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C08F285/00  
 B01J 13/14  
 C08F 2/44  
 C09C 3/10  
 C09C 3/10  
 C09D 7/12  
 // C08F299/02  
 C08L 33/14

(21)Application number : 04-127249

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1992

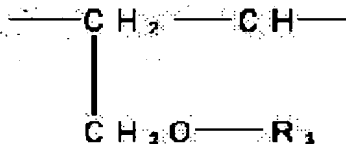
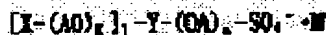
(72)Inventor : MURAMOTO HISAICHI  
 OKADA HIDEZUMI  
 SAITO KOICHI  
 ISHII KEIZO  
 ISHIKURA SHINICHI

## (54) METHOD FOR MICROENCAPSULATING HYDROPHOBIC POWDER BY USING AMPHIPATHIC GRAFT POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a microencapsulated hydrophobic powder which does not impair the water resistance of coating film even when used for a coating composition, by heating a specified hydrophobic powder dispersion or irradiating it with light to polymerize a film-forming monomer.

CONSTITUTION: A hydrophobic powder dispersion paste is prepared from 100 pts. hydrophobic powder, 1-50 pts. amphipathic graft polymer having, e.g. repeating units containing a hydrophilic side chain, of formula I [wherein R1 and R2 are each H or CH3; A is 2-3C alkylene; X is -COO-, etc.; Y is a bonding group of formula II (wherein R3 is 6-25C alkyl or aryl), etc.; and M+ is an alkali metal cation, etc.] and repeating units containing a hydrophobic side chain, of formula III [wherein R10 is H or CH3; and Z is -COOR11 (wherein R11 is alkyl, aryl, etc.), etc.] and 5-300 pts. film-forming monomer, etc. This paste is dispersed in an aqueous medium to provide a concentration of solid matter of 5-50%, and the obtained dispersion is heated or irradiated with light to polymerize the film-forming monomer present at the interface between the dispersed particles and the aqueous medium, thus giving a microencapsulated hydrophobic powder.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

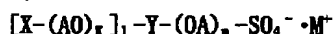
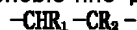
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

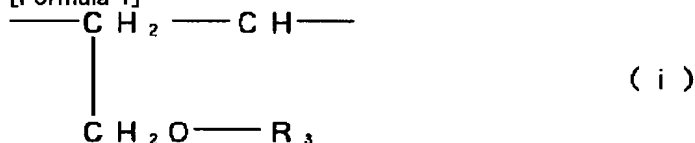
[Claim 1] \*\* Hydrophobic fine-particles 100 weight section;



A) Formula

the inside of [type, and R1 and R2 — a hydrogen atom or a methyl group — it is — A — the alkylene group of carbon numbers 2-3 — it is — X-COO- or -CH2O- it is — Y — the following formulas (i) and (ii) — or (iii) —

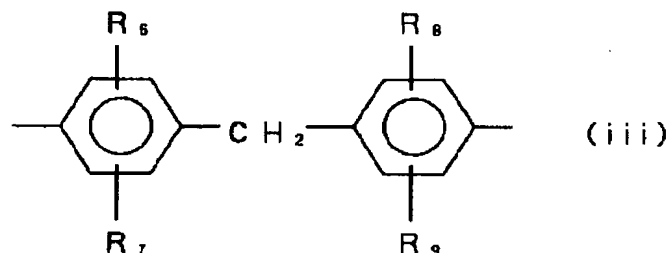
[Formula 1]



[式中、R<sub>3</sub>は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

It is the joint radical which has the structure shown depending on whether it is \*\*\*\*\*, and k is the integer of 0-20, l is 0 or 1, m is the integer of 5-30, and M<sup>+</sup> is a proton, an ammonium cation, or an alkali-metal cation. ] 80 - 30 % of the weight of repeat units which come out and have the shown structure and which have a hydrophilic side chain, and B type-CH<sub>2</sub>-CR<sub>10</sub>Z-[— the inside of a formula, and R<sub>10</sub> — a hydrogen atom or a methyl group — it is —

- Z -- formula-COOR11-OCOR11 or - it is the radical which has the structure shown by R11 [the inside of a formula and R11 are the alkyls, the aryls, alkenyl, or aralkyl radicals of carbon numbers 1-25].] Process which prepares the hydrophobic fine-particles distribution paste containing the amphiphilic graft polymer 1 of the range of number average molecular weight 2,000-200,000 which has 20 - 70 % of the weight of repeat units which come out and have the shown structure, and which have a hydrophobic side chain, and alpha of C and others and 0 - 10 % of the weight of repeat units of beta-ethylene nature partial saturation monomer - 50 weight sections, the monomer for; coat formation or a prepolymer 5 - the 300 weight sections, and;

\*\* How to microencapsulate the hydrophobic fine particles which include process; to which the polymerization of the monomer for coat formation or prepolymer which exists in the interface of a particulate material and an aquosity medium by optical heating or irradiating process; which distributes the hydrophobic fine-particles distribution paste obtained in an aquosity medium so that it may become 5 - 50 % of the weight of solid content concentration, and the dispersing element \*\* Obtained is carried out.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of microencapsulating hydrophobic fine particles.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of multicomputer system polymeric materials and a coating, microencapsulating fine-particles-like additives, such as a pigment, using a polymer for the purpose of improvement in the physical characteristic of an ingredient and a paint film or grant of functionality has been widely performed from the former.

[0003] For example, since a gradual release function is given to an antifungal agent or a stain proofing agent by microencapsulating an antifungal agent or a coating additive like a stain proofing agent, the shelf-life of the functional coating containing these capsules is extended remarkably. Moreover, for example, since the encapsulated pigment has the good dispersibility in a coating, it contributes not only to the storage stability of a coating but to the gloss of a paint film and improvement in physical reinforcement greatly.

[0004] In the technical field which microencapsulates fine particles, an inorganic material [ like the high (that is, a surface hydrophilic property is high) metallic oxide (for example, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>) of a surface polarity ] whose fine particles used as the candidate for research are has so far occupied the subject. The reason is because it is necessary to make a monomer and an initiator stick to the interface of fine particles by the electrostatic interaction in order to form a capsule coat comparatively easily and efficiently, in case capsulation by the monomer polymerization is performed. Such advanced technology is described in the Nagai victory work, "polymer capsulation of the non-subtlety particle by the polymerization method", polymer processing publication, the 39th volume, No. 11, the 17-22nd page, and (1990) in detail.

[0005] Therefore, such technique is inconvenient in order to microencapsulate the hydrophobic pigment or hydrophobic solid-state stain proofing agent which seldom has a polar functional group effective in making a monomer adsorb on a front face.

[0006] For example, in JP,2-163174,A and a U.S. Pat. No. 4,766,051 number official report, the distributed paste which distributed the hydrophobic organic pigment in hydrophobic distributed resin beforehand is prepared, and the technique which carries out emulsification distribution of the distributed paste obtained into an aqueous medium with a monomer required in order to form a capsule coat is stated after that.

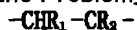
[0007] Since the distributed resin used with these techniques is hydrophobicity, it is lacking in water-dispersion. Therefore, in order to make homogeneity fully carry out emulsification distribution of the hydrophobic pigment into an aqueous medium, it is necessary to add further the surface active agent of low molecular weight, and a hydrophilic distribution stabilizer like strong hydrophilic-property resin (for example, polyvinyl alcohol etc.). If it microencapsulates using the hydrophilic component or strong hydrophilic-property resin of such low molecular weight, the capsule coat which has a strong hydrophilic property will be formed. When the microencapsulation pigment which has the capsule coat of a strong hydrophilic property is used for a coating constituent, a fault — the water resisting property of a paint film is spoiled — arises.

[0008]

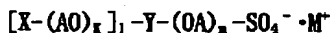
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention solves the above-mentioned conventional problem, and is made into the purpose is to offer the method of microencapsulating hydrophobic fine particles that the microencapsulation hydrophobic fine particles which do not spoil the water resisting property of a paint film are obtained, even when it uses for a coating constituent, since it has the capsule coat which is excellent in a water resisting property.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is the hydrophobic fine-particles 100 weight section;



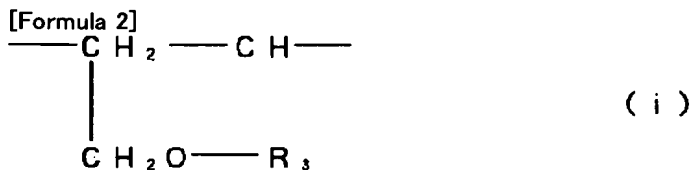
|



A) Formula

the inside of [type, and R1 and R2 — a hydrogen atom or a methyl group — it is — A — the alkylene group of carbon numbers 2-3 — it is — X -COO- or -CH<sub>2</sub>O- it is — Y — the following formulas (i) and (ii) — or (iii) —

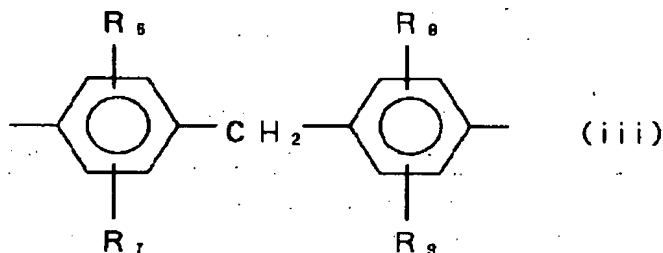
[0010]



[式中、R<sub>3</sub>は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

[0011] It is the joint radical which has the structure shown depending on whether it is \*\*\*\*\*, and k is the integer of 0-20, l is 0 or 1, m is the integer of 5-30, and M+ is a proton, an ammonium cation, or an alkali-metal cation.] 80 - 30 % of the weight of repeat units which come out and have the shown structure and which have a hydrophilic side chain, and B type-CH<sub>2</sub>-CR<sub>10</sub>Z-[— the inside of a formula, and R<sub>10</sub> — a hydrogen atom or a methyl group — it is — Z — formula-COOR<sub>11</sub>-OCOR<sub>11</sub> or — it is the radical which has the structure shown by R<sub>11</sub> [the inside of a formula and R<sub>11</sub> are the alkyls, the aryls, alkenyl, or aralkyl radicals of carbon numbers 1-25].] Process which prepares the hydrophobic fine-particles distribution paste containing the amphiphilic graft polymer 1 of the range of number average molecular weight 2,000-200,000 which has 20 - 70 % of the weight of repeat units which come out and have the shown structure, and which have a hydrophobic side chain, and alpha of C and others and 0 - 10 % of the weight of repeat units of beta-ethylene nature partial saturation monomer - 50 weight sections, the monomer for; coat formation or a prepolymer 5 - the 300 weight sections, and;

\*\* The process which distributes the hydrophobic fine-particles distribution paste obtain in an aqueous medium so that it may become 5 - 50 % of the weight of solid content concentration; \*\* And by optical heating or irradiating the dispersing element obtain, the approach of microencapsulating the hydrophobic fine particles which include process; to which the polymerization of the monomer for coat formation or the prepolymer which exists in the interface of a particulate material and an aqueous medium is carry out is offer, and the above-mentioned purpose is attain by that.

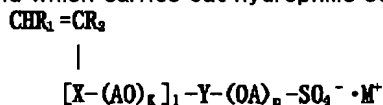
[0012] Although the diameter of a microcapsule obtained by the manufacture approach of this invention changes variously with amounts of polymers used for covering the diameter of hydrophobic fine particles and it which are the heart matter, it is the range of 0.05-20-micrometer mean particle diameter generally.

[0013] All the hydrophobicity and poorly soluble fine particles in which a coating constituent is made to contain and it deals are mentioned to the hydrophobic fine particles used for this invention. The stain proofing agent which gives various functions to inorganic and an organic pigment, or a paint film, and an additive like an antifungal agent are mentioned to these. Specifically Carbon black and an inorganic pigment like chrome yellow (chrome yellow), Phthalocyanine metal salts (copper phthalocyanine blue etc.), insoluble azo pigment (fast yellow etc.), Non [ toner

pigment, isoindolinone, and peri ], (FANARU rhe key etc.) Organic pigments, such as perylene, Quinacridone, and dioxazine violet, the metal salt (it Cu(s) Zn and Mg —) of 2-pyridine thiol-1-oxide Metal salts, such as Fe, Hg, Ag, and Pb, 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclobutylpropylamino-S-triazine, 2, 4, 5, 6-tetra-chloro isophthalonitrile, N, and N-dimethyl dichlorophenyl urea, 4 and 5 - dichloro-2-n-octyl-3 (2H) iso thiazolone — An organic solid-state stain proofing agent like N-(fluoro dichloro methylthio) phthalimide, N, and N'- dimethyl-N'-phenyl-(N-fluoro dichloro methylthio) sulfamide and 2-pyridine thiol-1-oxide zinc salt is mentioned.

[0014] The amphiphilic graft polymer used for this invention which shows the Nonion nature and an anionic hydrophilic property is prepared by carrying out the radical polymerization of the other ethylene nature partial saturation monomers (c) to the ethylene nature partial saturation monomer (a) which has a hydrophilic part if needed [ of having a hydrophobic part / the ethylene nature partial saturation monomer (b) and if needed ].

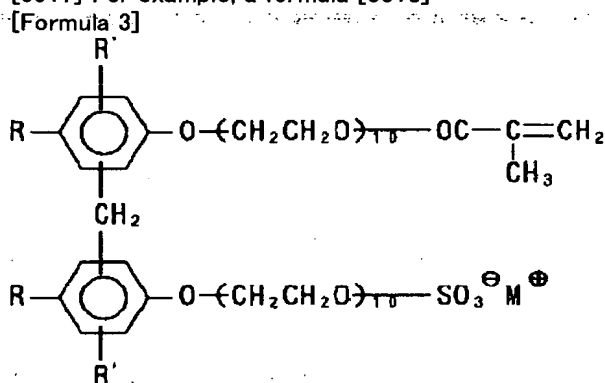
[0015] (a) The ethylene nature partial saturation monomer which is used in order to prepare an amphiphilic graft polymer and which carries out hydrophilic section possession in portions is a formula.



[— R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A, X, Y, k, l, m, and M<sup>+</sup> are the above and this meaning among a formula.] It is the compound which comes out and has the shown structure.

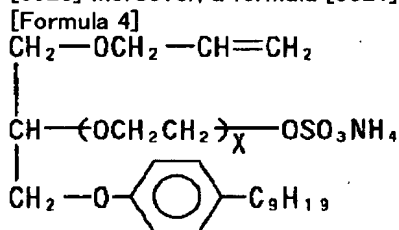
[0016] The monomer which will come is marketed.

[0017] For example, a formula [0018]



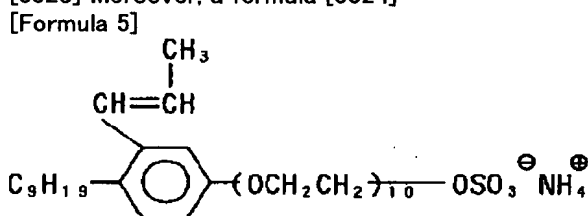
[0019] [— R is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-25 among a formula, R<sup>1</sup> is the alkyl group, the benzyl, or the styryl radical of carbon numbers 1-25, and M<sup>+</sup> is NH<sub>4</sub><sup>+</sup> or Na<sup>+</sup>.] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed from the Japanese emulsifier company by the trade name of "RA-1022" (M=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) or "RA-1024" (M=Na<sup>+</sup>).

[0020] Moreover, a formula [0021]



[0022] [— x are about 10 or about 30 among a formula.] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed from Asahi Denka Kogyo K.K. by the trade name of "ADEKA rear soap SE-10N" (x= 10) or "ADEKA rear soap SE-30N" (x= 30).

[0023] Moreover, a formula [0024]



[0025] The monomer which comes out and has the shown structure is marketed by the trade name of "Aqualon HS-10" from Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

[0026] (b) the ethylene nature partial saturation monomer which has the hydrophobic part used in order to prepare



an amphiphilic graft polymer — formula  $\text{CH}_2=\text{CR}10\text{Z}$  [— R10 and Z are the above and this meaning among a formula.] It is the monomer which comes out and has the shown structure.

[0027] As an example of such a monomer, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned.

[0028] (c) Although it will not be limited especially if the ethylene nature partial saturation monomers of others which are used if needed are the above-mentioned ethylene nature partial saturation monomer (a) and a monomer in which (b) and copolymerization are possible in order to prepare an amphiphilic graft polymer, it is desirable that it is the monomer which has a hydrophilic functional group. Specifically An acrylic acid (meta), a maleic acid, an itaconic acid, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxypropyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), N-methylol (meta) acrylamide, acrylonitrile, acryloxy ethyl phosphate (meta), Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, N, N-dimethyl-N-meta-chestnut ROKISHI-N -(3-sulfopropyl)- Ammonium BETAI <DP N=0006> N, A 1-(3-sulfopropyl)-2-vinyl-pyridinium-betaine, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, glycidyl methacrylate, vinyl acetate, diacetone acrylamide, etc. are mentioned.

[0029] the case where a monomer (a), (b), and (c) consider as  $(a)+(b)+(c)=100\%$  of the weight — desirable — 80-30/70 / 0 - 10 % of the weight — further — desirable — 70-40/60 / 0 - 5 % of the weight — it comes out comparatively and copolymerization is carried out. [ 30-60 ] [ 20-70 ] When it deviates from the range of the above [ the rate which carries out copolymerization ], amphiphilic [ of the polymer after a polymerization ] becomes scarce and stops suiting the purpose of this invention. A usual radical polymerization reaction like solution polymerization can be used for a polymerization method. As for molecular weight, it is desirable to adjust so that it may become the range of 2,000-200,000.

[0030] For example, the amphiphilic graft polymer which uses the mixed liquor of (c) for this invention by being dropped into the medium heated to the temperature (20-200 degrees C, preferably 60-150 degrees C) which is suitable for a reaction with a radical polymerization initiator is obtained a monomer (a), (b), and if needed. Such an approach is common knowledge in the technical field concerned.

[0031] Amphiphilic is given to the polymer obtained by carrying out copolymerization of the ethylene nature partial saturation monomer (a) which has the above hydrophilic parts, and the ethylene nature partial saturation monomer (b) which has a hydrophobic part. In a principal chain, the amphiphilic polymer used by this invention has a hydrophobic part for a hydrophilic part as a side chain. Therefore, since it will have the side chain in which a solvation is possible in the same molecule towards the bulk aqueous phase from the principal chain to which it sticks on a hydrophobic fine-particles front face strongly in underwater, and a fine-particles front face, decentralization into the aqueosity medium of hydrophobic fine particles becomes easy. Moreover, this polymer has a sulfonate at the end of a hydrophilic side chain. Since a sulfonic acid and its salt are strong electrolytes underwater, a negative charge strong against a fine-particles surface is given in locating such a radical in the side-chain end of an amphiphilic polymer. The effectiveness of charge repulsive force arises between particles by that, and remarkable effectiveness arises in condensation prevention. Consequently, if this polymer is used, hydrophobic fine particles will be distributed good in an aqueosity medium.

[0032] In this invention, it microencapsulates with a conventional method similarly substantially except using the above-mentioned amphiphilic graft polymer instead of hydrophobic fine-particles distribution resin, and using neither the surface active agent of low molecular weight, nor a hydrophilic distribution stabilizer like strong hydrophilic-property resin (for example, polyvinyl alcohol etc.). First, a hydrophobic fine-particles distribution paste is prepared by mixing a capsule coat formation monomer with hydrophobic fine particles (heart matter) and an amphiphilic graft polymer. that time — the hydrophobic fine-particles 100 weight section — receiving — the amphiphilic graft polymer 1 - 50 weight sections — desirable — 3 - 30 weight section, a capsule coat formation monomer, or a prepolymer 5 - the 300 weight sections — optimum dose addition of the 10 - 100 weight section and an oil solubility initiator (for example, lauryl peroxide), or the polymerization catalyst is carried out preferably.

[0033] Subsequently, the paste obtained is distributed in an aqueosity medium. It is desirable to distribute a hydrophobic fine-particles distribution paste so that it may become 5 - 50% of solid content concentration about an aqueosity medium in that case. On the occasion of distribution, the usual disperser and an emulsifier can be used according to the purposes, such as grain refining.

[0034] The capsule coat forming method can be optionally chosen according to the property of the matter (here hydrophobic fine particles) used as the heart, or the usage of a synthetic capsule. The capsule coat forming methods especially desirable although used by this invention are interfacial polymerization and an in-Situ polymerization method.

[0035] When microencapsulating by interfacial polymerization, a hydrophobic fine-particles distribution paste is first prepared by mixing a capsule coat formation monomer with hydrophobic fine particles and an amphiphilic graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aqueosity medium, the cross linking agent of a hydrophilic property like polyamine or polyol is dropped. And a capsule coat is made to form by heating to polymerization temperature (generally 20-90 degrees C).

[0036] The chloride of polybasic acid like tetramethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, polymethylene polyphenyl isocyanate, poly isocyanate like isophorone diisocyanate and sebacic-acid chloride, azelaic-acid chloride, adipic-acid chloride, terephthalic-acid chloride, and succinic-acid chloride is mentioned to a capsule coat formation monomer

desirable although used by interfacial polymerization.

[0037] When using the poly isocyanate as a capsule coat formation monomer To a water-soluble cross linking agent, ethylenediamine, a propylene -1, 3-diamine, A tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, diethylenetriamine, 1, 6-hexamethylenediamine, 1, 5-diamino naphthalene, 1 and 3, polyamine like 5-triamino benzene, Or ethylene glycol, propylene glycol, a glycerol, a diethylene glycol, Dipropylene glycol, 1, 3-butylene glycol, 1,6-hexanediol, Polyol like neopentyl glycol, triethylene glycol, trimethylolethane, trimethylol propane, pentaerythritol, and dipentaerythritol can be used. When using polyamine as a water-soluble cross linking agent, the capsule coat of polyurea resin is and when using polyol as a water-soluble cross linking agent, the capsule coat of polyurethane resin is obtained.

[0038] When using an acid chloride as a capsule coat formation monomer, the above-mentioned polyamine can be used for a water-soluble cross linking agent. In this case, the capsule coat of nylon (polyamide resin) is obtained. In this case, especially as reaction temperature conditions, 20-70 degrees C is suitable.

[0039] When microencapsulating by the in-Situ polymerization method, a hydrophobic fine-particles distribution paste is prepared by mixing first with the oil solubility polymerization initiator which uses a capsule coat formation monomer hydrophobic fine particles, an amphiphilic graft polymer, and if needed. Subsequently, the paste obtained is distributed in the aqueous medium which contains a water-soluble polymerization initiator if needed. And a capsule coat is made to form in polymerization temperature (generally 40-90 degrees C) heating or by carrying out UV irradiation. When using a water-soluble polymerization initiator, the approach of trickling an initiator water solution with reaction temperature is desirable after DISUPASHON formation. Moreover, in this case, since capsulation effectiveness is raised, well-known technique, such as adding a little surfactant on the concentration conditions below c.m.c. (critical micelle concentration) before a reaction, can be used suitably.

[0040] alpha and beta-ethylene nature unsaturated compound shown below is mentioned to a capsule coat formation monomer desirable although used by the in-Situ polymerization method:

[0041] (I) What has one alpha and beta-ethylene nature unsaturated bond in intramolecular : [0042] 1) A carboxyl group content monomer, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic acid, fumaric acid, etc.;

[0043] 2) A hydroxyl content monomer, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxy butyl acrylate, hydroxy butyl methacrylate, allyl alcohol, meta-allyl alcohol, etc.;

[0044] 3) Nitrogen-containing alkyl acrylate or methacrylate, for example, dimethylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, etc.;

[0045] 4) A polymerization nature amide, for example, an acrylic-acid amide, methacrylic-acid amide, etc.;

[0046] 5) Polymerization nature nitril, for example, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.;

[0047] 6) Alkyl acrylate or methacrylate, for example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.;

[0048] 7) A polymerization nature aromatic compound, for example, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, etc.;

[0049] 8) An alpha olefin, for example, ethylene, propylene, etc.;

[0050] 9) A vinyl compound, for example, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, etc.;

[0051] (II) What has two or more alpha and beta-ethylene nature unsaturated bond in intramolecular : [0052] 10) A diene compound, for example, a butadiene, isoprene, etc.;

[0053] 11) the aromatic compound permuted by the polymerization nature partial saturation monocarboxylic acid ester of polyhydric alcohol, the polymerization nature unsaturated alcohol ester of polybasic acid, or two or more vinyl groups — for example Ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, Glycerol dimethacrylate, glycerol diacrylate, glycerol ant ROKISHI dimethacrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane diacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl ETANTORI acrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane dimethacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl ethane trimethacrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl propane diacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl PUROPANTORI acrylate, 1, 1, and 1-tris hydroxymethyl propane dimethacrylate, 1 and 1, and 1-tris hydroxymethyl propane trimethacrylate, ., such as a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, triallyl trimellitate, diaryl terephthalate, diallyl phthalate, and a divinylbenzene, and such combination are mentioned.

[0054] as a desirable polymerization initiator, organic azo compound; potassium persulfate like an organic peroxide; azobis cyano valeric acid like a benzoyl peroxide, t-butyl-1-oxide, lauroyl peroxide, and cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitril, azobis (2, 4-dimethyl) valeronitrile, and azobis (2-amidinopropane) hydrochloride, ammonium persulfate, sodium persulfate, an inorganic water solubility radical initiator; redox system initiator like a hydrogen peroxide, etc. are mentioned, for example.

[0055] The poly urea forming method of the poly isocyanate based on a hydrolysis (part amine-izing) reaction in part is mentioned to other capsule coat forming methods which can be used for this invention. First, a hydrophobic fine-particles distribution paste is prepared by mixing a kind of poly [ at least ] isocyanate chosen from the above-mentioned poly isocyanate group with hydrophobic fine particles and an amphiphilic graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aqueous medium, it heats at 50-90 degrees C, and a part of isocyanate

radical is hydrolyzed by water. A polymerization reaction advances by that and the capsule coat of poly urea is formed.

[0056] Moreover, a capsule coat can also be made to form using the self-condensation reaction of a melamine formaldehyde prepolymer. In this case, a melamine formaldehyde prepolymer (partial butylated melamine resin is typical by the prepolymer by which a part of methylol radical is etherified by alcohol) is used for a capsule coat formation monomer. First, a hydrophobic fine-particles distribution paste is prepared by mixing the melamine resin (that by which 50 - 90% of methylol radical is etherified by butyl alcohol being desirable.) butyl-ized partially with hydrophobic fine particles and an amphiphilic graft polymer. Subsequently, after distributing the paste obtained in an aqueous medium, pH is adjusted by adding weak acid like a citric acid to a weak acid genital area (pH 3-6 is desirable). And the capsule coat of the melamine formaldehyde resin based on the self-condensation reaction between methylol radicals is formed by heating to a 40-70-degree C temperature requirement preferably.

[0057] If an above-mentioned amphiphilic graft macromolecule is used in capsulation of fine particles, the engine performance of both adsorbent [ to hydrophobic fine particles ] and the dispersibility to a water medium will fully be demonstrated. Consequently, the stability and resin covering nature at the time of capsule formation improve.

Moreover, since it is not necessary to add a hydrophilic distribution stabilizer in case a hydrophobic fine-particles distribution paste is distributed in an aqueous medium, the capsule coat which is excellent in a water resisting property is formed.

[0058]

[Example] The following examples explain this invention to a detail further. However, this invention is not limited to these. Unless it refuses especially, the "section" which shows loadings is weight criteria.

[0059]

[The example 1 of preparation] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 105 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the preparation agitator, the reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermometer of an amphiphilic graft polymer (1). After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the 5.2 sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 (Kayaku AKZO t-butyl peroctoate) prepared separately having applied [ the RA-1022 (Nonion anionic macro monomer made from Japanese emulsifier) 222 section, and / styrene monomer 200 ] them for 3 hours. After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0060] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were 4,300 by GPC measurement.

[0061]

[The example 2 of preparation] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 111 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the preparation agitator, the reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermometer of an amphiphilic graft polymer (2). After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the six sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 252 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately having applied [ the RA-1024 (Nonion anionic macro monomer made from Japanese emulsifier) 267 section, and / styrene monomer 160 ] them for 3 hours. After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0062] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were 4,000 by GPC measurement.

[0063]

[The example 3 of preparation] The N,N-dimethylformamide 135 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the preparation agitator, the reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermometer of an amphiphilic graft polymer (3). After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the N,N-dimethylformamide solution (the kaya ester 0 of the 4.2 sections and the N,N-dimethylformamide of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately the N,N-dimethylethanolamine neutralization object 5 section and the styrene 260 section them for 3 hours. [ of RA-1022 of the 133 sections, and TBAS (t-butyl acrylamide sulfonic acid made from Japanese east chemistry) ] After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0064] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 7,000.

[0065]

[The example 4 of preparation] The N,N-dimethylformamide 135 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the preparation agitator, the reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermometer of an amphiphilic graft polymer (4). After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the N,N-dimethylformamide solution (the kaya ester 0 of the two sections and the N,N-dimethylformamide of the 260 sections are blended) of

initiator kaya ester 0 prepared separately having applied [ the Aqualon HS-10 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Nonion anionic macro monomer) 320 section and / styrene monomer 80 ] them for 3 hours. After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0066] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 10,000.

[0067]

[The example 5 of preparation] The xylene 135 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with the preparation agitator, the reflux condenser, nitrogen installation tubing, and the thermometer of an amphiphilic graft polymer (5). After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the xylene solution (the kaya ester 0 of the two sections and the xylene of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately having applied [ the ADEKA rear soap SE-30N(Asahi Denka Kogyo Nonion anionic macro monomer)120 section and / styrene monomer 280 ] them for 3 hours. After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0068] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 8,000.

[0069]

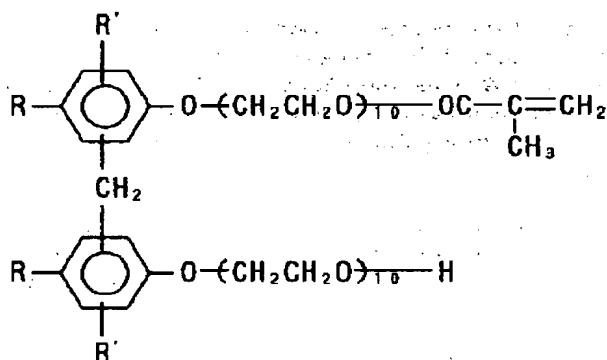
[The example 1 of reference] The ethylene-glycol-monobutyl-ether 105 section was taught as a solvent to the 4 opening flask of 1L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, nitrogen installation tubing, and a thermometer. After heating to the temperature (125 degrees C) suitable for a reaction, the radical polymerization reaction was performed dropping and agitating with the ethylene-glycol-monobutyl-ether solution (the kaya ester 0 of the 5.2 sections and the ethylene glycol monobutyl ether of the 262 sections are blended) of initiator kaya ester 0 prepared separately having applied [ the RA-951 (Nonion nature macro monomer made from Japanese emulsifier; structure expression is shown below) 222 section, and / styrene monomer 200 ] them for 3 hours. After the above-mentioned monomer and dropping termination of an initiator solution, in order to complete a reaction, the initiator kaya ester 0 of the 0.8 sections was added, and churning was continued at 130 more degrees C for 1 hour.

[0070] 50% of solid content concentration and the number average molecular weight of a polymer of the obtained resin solution were the GPC measurement 4,300.

[0071]

[Formula 6]

RA-951



[0072]

[Example 1] Hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: The resin solution 14 section (resin solid content 7 section) of an amphiphilic graft polymer (1) and the (example 1 of preparation), the powdered stain proofing agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section, and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, charge distribution (20 degrees C, 1 hour) was carried out with the table-top-type SG mill. After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0073] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the styrene monomer 18 section, the DVB-810(divinylbenzene made from Nippon Steel chemistry) 8 section, and initiator RAUROKKUSU LP (lauroyl Kayaku AKZO peroxide) to the distributed paste 110 section using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity), emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section. An aggregate was not formed on the occasion of emulsification distribution, and preparation of a stable dispersing element was possible. The distributed condition holding time in the standing condition of a preparation dispersing element reached in 15 hours (elapsed time until sedimentation of fine particles is accepted is measured).

[0074] Reaction process: After moving the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an

agitator, a reflux condenser, and a thermometer and carrying out a temperature up to 85 degrees C, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react for 2 hours.

[0075] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating by resin was enough performed by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.2 microns.

[0076]

[Example 2] Hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: The resin solution 14 section (resin solid content 7 section) of an amphiphilic graft polymer (2) and the (example 2 of preparation), the inorganic pigment carbon black 70 section, and the N.N-dimethylformamide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object more than the maximum micron using a GURAINDO gage, the distributed paste which carried out the glass bead the \*\* exception was obtained.

[0077] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the super BEKKAMIN L-117-60 (butylated melamine resin made from Dainippon Ink chemistry) 20 section to the distributed paste 110 section, using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity) as a melamine formaldehyde prepolymer, emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section. An aggregate was not formed on the occasion of emulsification distribution, and preparation of a stable dispersing element was possible.

[0078] Reaction process: After it moved the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer and the citric-acid water solution adjusted to pH3.0-10%, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react at 40 degrees C for 3 hours.

[0079] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating was enough performed with resin by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 0.3 microns.

[0080]

[Example 3] Hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: The resin solution 20 section (resin solid 10 section) of an amphiphilic graft polymer (3) and the (example 3 of preparation), the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the N.N-dimethylformamide 60 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0081] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the milli ONETO MR-200 (product made from Japanese polyurethane) 10 section to the distributed paste 110 section, using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity) as poly isocyanate, emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section. An aggregate was not formed on the occasion of emulsification distribution, and preparation of a stable dispersing element was possible. The distributed condition holding time in the standing condition of a preparation dispersing element reached in 20 hours (elapsed time until sedimentation of fine particles is accepted is measured).

[0082] Reaction process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylenetriamine water-solution 40 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours.

[0083] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating by resin was enough performed by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.8 microns.

[0084]

[Example 4] hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: — the resin solution 14 section (resin solid content 7 section) of an amphiphilic graft polymer (4) and the (example 4 of preparation), and fine particles — the \*\* stain proofing agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section and the N.N-dimethylformamide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0085] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the sebacic-acid chloride 15 section to the distributed paste 110 section using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity), emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 600 section. Preparation of a stable dispersing element was possible, without forming an aggregate on the occasion of emulsification distribution.

[0086] Reaction process: After moving the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an

agitator, a reflux condenser, and a thermometer and carrying out a temperature up to 40 degrees C, the target microcapsule dispersing element was obtained by dropping and carrying out the interfacial-polymerization reaction of the 1 and 6-hexamethylenediamine 10 section over 0.5 hours for further 2 hours.

[0087] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating by resin was enough performed by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 1.3 microns.

[0088]

[Example 5] Hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: The resin solution 20 section (resin solid content 10 section) of an amphiphilic graft polymer (5) and the (example 5 of preparation), the organic pigment fast-yellow-G 70 section, and the xylene 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0089] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the toluene diisocyanate 18 section to the distributed paste 110 section, using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity) as poly isocyanate, emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section. An aggregate was not formed on the occasion of emulsification distribution, and preparation of a stable dispersing element was possible.

[0090] Reaction process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by carrying out an interfacial polymerization at 70 degrees C for 5 hours.

[0091] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating by resin was enough performed by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 2.1 microns.

[0092]

[Example 6] Hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: The resin solution 20 section (resin solid content 10 section) of an amphiphilic graft polymer (5) and the (example 5 of preparation), the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the xylene 60 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0093] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the hexamethylene di-isocyanate 10 section to the distributed paste 110 section, using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity) as poly isocyanate, emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 500 section. An aggregate was not formed on the occasion of emulsification distribution, and preparation of a stable dispersing element was possible.

[0094] Reaction process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylene-glycol 10 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours.

[0095] The distributed stability under reaction was good and the aggregate at the time of a polymerization was less than 3% of preparation solid content. Moreover, it checked that fine-particles surface coating by resin was enough performed by observing the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 2.0 microns.

[0096]

[The example 1 of a comparison] The conventional-method hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process used together with fine-particles distribution resin and an emulsification dispersant: The TAMANORU 350 (rosin denaturation phenol resin made from Arakawa chemistry) 10 section, the organic pigment copper-phthalocyanine-blue 70 section, and the xylene 60 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0097] The distributed process to an aqueous medium: After knead the milli ONETO MR-200 (product made from Japanese polyurethane) 10 section to the distributed paste 110 section, use turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity) as poly isocyanate, emulsification distribution be carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), add EMANON 3299 (Nonion nature surface active agent; polyethylene-glycol distearate by Kao Corp.), and the ion-exchange-water 500 section. Having formed an aggregate a little on the occasion of emulsification distribution was admitted, and the distributed stability in the standing condition of a preparation dispersing element was low, and separation sedimentation of fine particles was accepted after 30 minutes.

[0098] Reaction process: The dispersing element was moved to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer, and the target microcapsule dispersing element was obtained by adding the diethylenetriamine water-solution 40 section 10%, and carrying out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours. The distributed stability under reaction was low and the aggregate at the time of a polymerization was less than 20% of preparation solid content. Moreover, it was not enough as the fine-particles surface coating by resin to observe the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 5.7 microns.

[0099]

[The example 2 of a comparison] The conventional-method hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process which uses together fine-particles distribution resin and an emulsification dispersant: The 20% xylene solution 100 section of JSR Butyl 065 (Japan Synthetic Rubber isobutylene-isoprene copolymerization resin) and the powdered stain proofing agent 2-viridin thiol-1-oxide 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns [ a maximum of ] or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0100] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the toluene diisocyanate 18 section to the distributed paste 110 section using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity), emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the polyvinyl alcohol water-solution 10 section and the ion-exchange-water 500 section 10%. Having formed an aggregate a little on the occasion of emulsification distribution was admitted, and the distributed stability in the standing condition of a preparation dispersing element was low, and separation sedimentation of fine particles was accepted after 60 minutes.

[0101] Reaction process: After moving the dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer and carrying out a temperature up to 70 degrees C, the target microcapsule dispersing element was obtained by making it react for 2 hours. The distributed stability under reaction was low and the aggregate at the time of a polymerization was less than 25% of preparation solid content. Moreover, it was not enough as the fine-particles surface coating by resin to observe the capsule after preparation with an optical microscope and an electron microscope. The mean particle diameter by microscope observation was 8.2 microns.

[0102]

[The example 3 of a comparison] the case where the Nonion nature graft polymer is used for a dispersant — hydrophobic fine-particles distribution paste preparation process: — the resin solution 14 section (resin solid content 7 section) of the example 1 of reference, the powdered stain proofing agent 2-pyridine thiol-1-oxide 70 section, and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 70 section were mixed, and after adding the glass bead of optimum dose further, the table-top-type SG mill distributed (20 degrees C, 1 hour). After distributed termination, after checking visually that there is no non-distributed object 5 microns or more using a GURAINDO gage, the glass bead was carried out the \*\* exception and the distributed paste was obtained.

[0103] The distributed process to an aqueous medium: After kneading the styrene monomer 18 section, the DVB-810 (divinylbenzene made from Nippon Steel chemistry) 8 section, and initiator RAUOKKUSU LP (lauroyl peroxide Kayaku AKZO make) to the distributed paste 110 section using turntable type agitator pen sir PS-501 (product made from a Hanwa chemically-modified opportunity), emulsification distribution was carried out using the table-top-type TK lab mixer (product made from the formation of a special opportunity), adding the ion-exchange-water 660 section.

[0104] On the occasion of emulsification distribution, the aggregate arose so much, the distributed stability in the standing condition of a preparation dispersing element was low, and separation sedimentation of fine particles was accepted after 5 minutes.

[0105] Reaction process: Although reacted to the schedule which moves a dispersing element to the 4 opening flask of 2L capacity equipped with an agitator, a reflux condenser, and a thermometer, adds the diethylene-glycol 10 section 10%, and carries out an interfacial polymerization at 40 degrees C for 3 hours, since all reaction solid content condensed in 0.5 hours after reaction initiation, the reaction was interrupted on the way.

[0106]

[Example 7] The storage stability of a coating and the water resisting property which carried out distributed combination of the freeze-drying article 10 section of the capsulation pigment of examples 1-6 and the examples 1-2 of a comparison, a capsulation solid-state stain proofing agent, or an antifungal agent were evaluated to the evaluation acrylic-styrene resin emulsion (50% of solid content) 100 section of the coating which blended the microencapsulation fine-particles-like additive prepared in the example and the example of a comparison. A result is shown in the following table 1.

[0107] Appraisal-method storage stability: It was left in 20 degrees C and the period until sediment arises was measured.

Water resisting property: The paint film which the coating which is the emulsion of 50% of solid content was applied [ paint film ] on the glass plate by the 25-mil applicator, and dried it (40-degree-C one day) was contacted in water in the shape of a spot, and was left for 15 minutes, and visual evaluation was carried out.

[0108]

[Table 1]

|       | 貯蔵安定性     | 耐水性      |
|-------|-----------|----------|
| 実施例 1 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例 2 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例 3 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例 4 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例 5 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例 6 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 比較例 1 | 18日で沈降物確認 | 白化(一部溶解) |
| 比較例 2 | 25日で沈降物確認 | 白化       |

[0109]

[Effect of the Invention] Since it had the capsule coat which is excellent in a water resisting property, even when it used for a coating constituent, the method of microencapsulating hydrophobic fine particles that the microencapsulation hydrophobic fine particles which do not spoil the water resisting property of a paint film were obtained was offered.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320276

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup>         | 識別記号 | 庁内整理番号   | F I            | 技術表示箇所 |
|----------------------------------|------|----------|----------------|--------|
| C 0 8 F 285/00                   | MQX  | 7142-4 J |                |        |
| B 0 1 J 13/14                    |      |          |                |        |
| C 0 8 F 2/44                     | MCP  | 7442-4 J |                |        |
| C 0 9 C 3/10                     | PBX  | 6904-4 J |                |        |
|                                  |      | 8317-4G  |                |        |
|                                  |      |          | B 0 1 J 13/ 02 | B      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 12 頁) 最終頁に続く |      |          |                |        |

(21)出願番号 特願平4-127249

(22)出願日 平成4年(1992)5月20日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 村本 壽市

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72)発明者 岡田 英積

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72)発明者 斉藤 宏一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法

(57)【要約】

【構成】 疎水性粉体100重量部と両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部とを含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

【効果】 耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体を得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

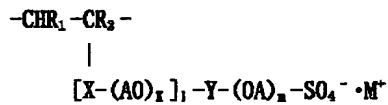
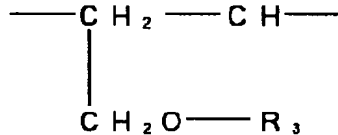
1

2

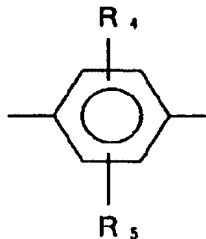
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①疎水性粉体100重量部と；

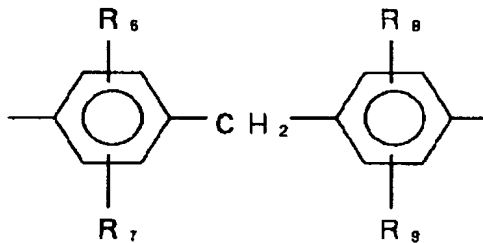
A)式

[式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基であり、A\*

(i)

[式中、R<sub>3</sub>は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]

(ii)

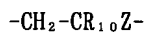
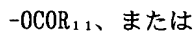
[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

(iii)

[式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

のいずれかで示す構造を有する結合基であり、kは0～20の整数であり、lは0または1であり、mは5～30の整数であり、M<sup>+</sup>はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。]で示す構造を有する、  
親水性側鎖を有する繰り返し単位80～30重量%と、

B)式

[式中、R<sub>10</sub>は水素原子またはメチル基であり、Zは式

[式中、R<sub>11</sub>は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である]で示す構造を有する基である。]で示す構造を有する、疎水性側鎖を有す

る繰り返し単位20～70重量%と、

C)その他のα,β-エチレン性不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを有する、数平均分子量2,000～200,000の範囲の両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；

②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複合系高分子材料および塗料の分野においては、材料および塗膜の物理的特性の向上や機能性の付与を目的として、顔料などのような粉体状添加剤をポリマーを用いてマイクロカプセル化することが従来から広く行なわれてきた。

【0003】例えば、防カビ剤または防汚剤のような塗料添加剤をマイクロカプセル化することにより防カビ剤または防汚剤に徐放機能が付与されるので、これらのカプセルを含有する機能性塗料の有効期間は著しく延長される。また、例えば、カプセル化された顔料は塗料中における分散性が良好なので、塗料の貯蔵安定性のみならず塗膜の光沢や物理的強度の向上にも大きく寄与する。

【0004】これまで粉体をマイクロカプセル化する技術分野では、研究対象となる粉体は表面極性の高い(すなわち表面親水性の高い)金属酸化物(例えば、 $TiO_2$ および $SiO_2$ )のような無機材料が主体を占めてきた。その理由は、モノマー重合によるカプセル化を行なう際に、カプセル皮膜の形成を比較的容易かつ効率的に行うためには、モノマーおよび開始剤を静電的な相互作用により粉体の界面に吸着させる必要があるからである。このような先行技術は、長井勝利著、「重合法による無機微粒子のポリマーカプセル化」、高分子加工出版、第39巻、第11号、第17～22頁、(1990年)に詳しく述べられている。

【0005】したがって、モノマーを吸着させるのに有効な極性官能基を表面にあまり有しない疎水性の顔料または固体防汚剤をマイクロカプセル化するためには、このような手法は不都合である。

【0006】例えば、特開平2-163174号公報および米国特許4,766,051号公報では、疎水性の有機顔料をあらかじめ疎水性の分散樹脂中に分散させた分散ペーストを調

製し、その後、得られる分散ペーストをカプセル皮膜を形成するために必要なモノマーと共に水性媒体中に乳化分散する技術が述べられている。

【0007】これらの技術で用いる分散樹脂は疎水性なので水分散性に乏しい。したがって、疎水性顔料を水性媒体中に十分に均一に乳化分散させるためには、低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール等)のような親水性分散安定剤をさらに添加する必要がある。このような低分子量の親水性成分または強親水性樹脂を用いてマイクロカプセル化を行うと、強い親水性を有するカプセル皮膜が形成される。強い親水性のカプセル皮膜を有するマイクロカプセル化顔料を塗料組成物に用いた場合には、塗膜の耐水性が損なわれる等の欠点が生じる。

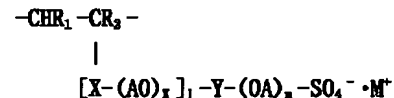
## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体を得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、疎水性粉体10重量部と；

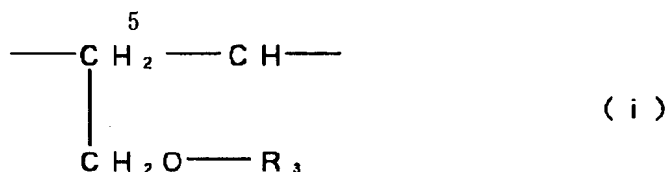
A)式



[式中、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子またはメチル基であり、Aは炭素数2～3のアルキレン基であり、Xは-COO-または-CH<sub>2</sub>O-であり、Yは以下の式(i)、(ii)または(iii)]

## 【0010】

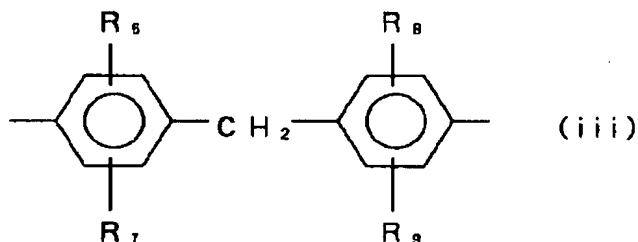
## 【化2】



[式中、 $R_3$ は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



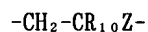
[式中、 $R_4$ および $R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



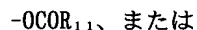
[式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

【0011】のいずれかで示す構造を有する結合基であり、 $k$ は0～20の整数であり、 $l$ は0または1であり、 $m$ は5～30の整数であり、 $M^+$ はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。]で示す構造を有する、親水性側鎖を有する繰り返し単位80～30重量%と、

B)式



[式中、 $R_{10}$ は水素原子またはメチル基であり、 $Z$ は式



[式中、 $R_{11}$ は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である]で示す構造を有する基である。]で示す構造を有する、疎水性側鎖を有する繰り返し単位20～70重量%と、C)その他の $\alpha, \beta$ -エチレン性不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを有する、数平均分子量2,000～200,000の範囲の両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；

30 ②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供するものであり、そのことにより、上記目的が達成される。

40 【0012】本発明の製造方法によって得られるマイクロカプセル径は、芯物質である疎水性粉体径およびそれを被覆するのに用いるポリマー量によって種々異なるが、概して平均粒径0.05～20 $\mu\text{m}$ の範囲である。

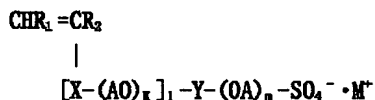
50 【0013】本発明に用いる疎水性粉体には、塗料組成物に含有させうる全ての疎水性かつ難溶性粉体が挙げられる。これらには、例えば、無機および有機顔料、または塗膜に種々の機能を付与する防汚剤および防カビ剤のような添加剤が挙げられる。具体的には、カーボンブラックおよびクロムイエロー(黄鉛)のような無機顔料、フタロシアニン金属塩(フタロシアニンブルーなど)、不溶性アゾ顔料(ファストエローなど)、染色レーキ(ファナールレーキなど)、イソインドリノン、ペリノン、ベ

7

リレン、キナクリドンおよびジオキサジンバイオレット等のような有機顔料、2-ピリジンチオール-1-オキサイドの金属塩(Zn、Mg、Cu、Fe、Hg、AgおよびPb等の金属塩)、2-メチルチオ-4-*t*-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-S-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-3(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩のような有機固体防汚剤が挙げられる。

【0014】ノニオン性およびアニオン性の親水性を示す本発明に用いる両親媒性グラフトポリマーは、親水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(b)と必要に応じてその他のエチレン性不飽和モノマー(c)とをラジカル重合することにより調製される。

【0015】(a)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる親水性部分を有するエチレン性不飽和モノマーは、式



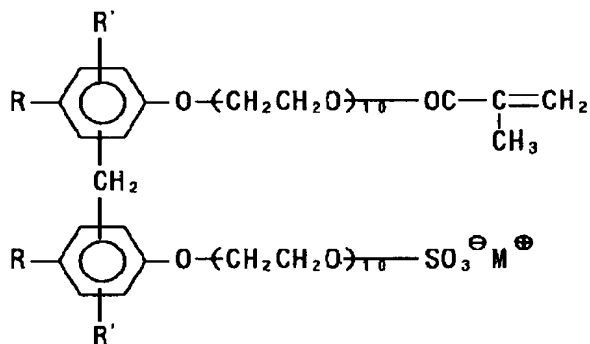
[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、A、X、Y、k、l、mおよびM<sup>+</sup>は上記と同意義である。]で示す構造を有する化合物である。

【0016】このようなモノマーは市販されている。

【0017】例えば、式

【0018】

【化3】



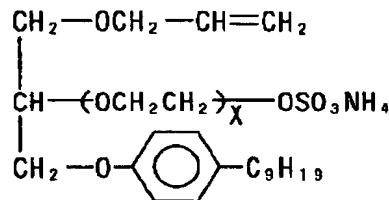
【0019】[式中、Rは水素原子または炭素数1~25のアルキル基であり、R'は炭素数1~25のアルキル基、ベンジル基またはスチリル基であり、M<sup>+</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>またはNa<sup>+</sup>である。]で示す構造を有するモノマーは、日本乳化剤社より「RA-1022」(M=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、または「RA-1024」(M=Na<sup>+</sup>)の商品名で市販されている。

【0020】また、式

【0021】

【化4】

8

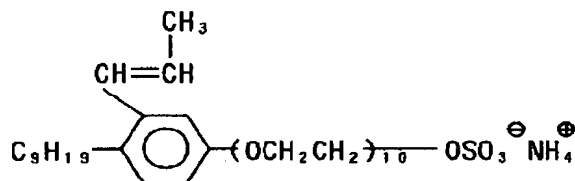


【0022】[式中、xは約10または約30である。]で示す構造を有するモノマーは旭電化工業社より「アデカリアソープSE-10N」(x=10)、または「アデカリアソープSE-30N」(x=30)の商品名で市販されている。

【0023】また、式

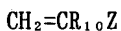
【0024】

【化5】



20 【0025】で示す構造を有するモノマーは第一工業製薬社より「アクアロンHS-10」の商品名で市販されている。

【0026】(b)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマーは、式



[式中、R<sub>10</sub>およびZは上記と同意義である。]で示す構造を有するモノマーである。

【0027】このようなモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンおよびビニルナフタレン等が挙げられる。

【0028】(c)両親媒性グラフトポリマーを調製するために必要に応じて用いるその他のエチレン性不飽和モノマーは上記のエチレン性不飽和モノマー(a)および(b)と共重合可能なモノマーであれば特に限定されないが、親水性官能基を有するモノマーであることが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル-N-メタクリロキシ-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイ

ン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニル-ピリジニウム-ベ  
 タイン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン  
 酸、グリシジルメタアクリレート、酢酸ビニルおよびジ  
 アセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0029】モノマー(a)と(b)と(c)とは、(a)+(b)+(c)  
 =100重量%とした場合に、好ましくは80~30/20~70/0  
 ~10重量%、さらに好ましくは70~40/30~60/0~5重  
 量%の割合で共重合させる。共重合させる割合が上記の  
 範囲を逸脱すると重合後のポリマーの両親媒性が乏しく  
 なり、本発明の目的に合わなくなる。重合法には溶液重  
 合のような通常のラジカル重合反応を用いることができ  
 る。分子量は、2,000~200,000の範囲となるように調節  
 することが好ましい。

【0030】例えば、モノマー(a)、(b)および必要に応  
 じて(c)の混合液を、ラジカル重合開始剤と共に反応に  
 適する温度(20~200℃、好ましくは60~150℃)に加熱し  
 た媒体中に滴下することにより本発明に用いる両親媒性  
 グラフトポリマーが得られる。このような方法は当該技  
 術分野で周知である。

【0031】上記のような親水性部分を有するエチレン  
 性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性  
 不飽和モノマー(b)とを共重合させることにより、得ら  
 れるポリマーに両親媒性が付与される。本発明で用いる  
 両親媒性ポリマーは親水性部分を主鎖に、疎水性部分を  
 側鎖として有する。したがって、水中において疎水性粉  
 体表面に強く吸着する主鎖、および粉体表面よりバルク  
 水相へ向けて溶媒和可能な側鎖を同一分子中に有するこ  
 ととなるので、疎水性粉体の水性媒体中への分散化が容  
 易になる。また、このポリマーは親水性側鎖の末端にス  
 ルホン酸塩を有する。スルホン酸およびその塩は水中で  
 は強電解質なので、両親媒性ポリマーの側鎖末端にこの  
 ような基を位置させることで粉体表層に強い負電荷が付  
 与される。そのことにより粒子間に電荷反発力の効果が  
 生じ、凝集防止に著しい効果が生じる。その結果、この  
 ポリマーを用いると疎水性粉体は水性媒体中に良好に分  
 散される。

【0032】本発明では、疎水性粉体分散樹脂の代わり  
 に上記の両親媒性グラフトポリマーを用いること、そし  
 て低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリ  
 ビニルアルコール等)のような親水分散安定剤を用い  
 ないこと以外は従来法と実質的に同様にしてマイクロカ  
 プセル化を行う。まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎  
 水性粉体(芯物質)および両親媒性グラフトポリマーと共  
 に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製す  
 る。その際に、疎水性粉体100重量部に対して、両親媒  
 性グラフトポリマー1~50重量部、好ましくは3~30重  
 量部、カプセル皮膜形成モノマーもしくはプレポリマー  
 5~300重量部、好ましくは10~100重量部、および溶  
 液開始剤(例えば、ラウリルパーオキシド)もしくは重合  
 触媒を適量添加する。

【0033】について、得られるペーストを水性媒体中に  
 分散させる。その際に、水性媒体を固形分濃度5~50%  
 になる様に疎水性粉体分散ペーストを分散させることが  
 好ましい。分散に際しては通常の分散機、乳化機を粒度  
 調整など目的に応じて使用することができる。

【0034】カプセル皮膜形成法は、芯となる物質(こ  
 こでは疎水性粉体)の特性や合成カプセルの使用法に合  
 わせて随意に選択できる。本発明で用いるのに特に好ま  
 しいカプセル皮膜形成法は界面重合法およびin-Situ重  
 合法である。

【0035】マイクロカプセル化を界面重合法で行う場  
 合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体お  
 よび両親媒性グラフトポリマーと共に混合することによ  
 り疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られ  
 るペーストを水性媒体中に分散させた後に、ポリアミン  
 またはポリオールのような親水性の架橋剤を滴下する。  
 そして、重合温度(一般に20~90℃)に加熱することによ  
 りカプセル皮膜を形成させる。

【0036】界面重合法で用いるのに好ましいカプセル  
 皮膜形成モノマーには、テトラメチレンジイソシアネー  
 ト、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン  
 ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェ  
 ニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリ  
 フェニルイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネ  
 ートのようなポリイソシアネート、およびセバシン酸ク  
 ロリド、アゼライン酸クロリド、アジピン酸クロリド、  
 テレフタル酸クロリドおよびコハク酸クロリドのような  
 多塩基酸の塩化物が挙げられる。

【0037】カプセル皮膜形成モノマーとしてポリイソ  
 シアネートを用いる場合は、水溶性架橋剤にはエチレン  
 ジアミン、プロピレン-1,3-ジアミン、テトラメチレン  
 ジアミン、ペンタメチレンジアミン、ジエチレントリア  
 ミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,5-ジアミノナフ  
 タレン、1,3,5-トリアミノベンゼンのようなポリアミ  
 ン、またはエチレングリコール、プロピレングリコー  
 ル、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレン  
 グリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジ  
 オール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコ  
 ール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパ  
 ン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットのような  
 ポリオールを用いる。水溶性架橋剤としてポリアミン  
 を用いる場合はポリウレア樹脂のカプセル皮膜が得られ  
 る、水溶性架橋剤としてポリオールを用いる場合はポリ  
 ウレタン樹脂のカプセル皮膜が得られる。

【0038】カプセル皮膜形成モノマーとして酸クロリ  
 ドを用いる場合は、水溶性架橋剤には上記ポリアミンを  
 用いる。この場合はナイロン(ポリアミド樹脂)のカプ  
 セル皮膜が得られる。この場合に、反応温度条件として  
 は20~70℃が特に好適である。

【0039】マイクロカプセル化をin-Situ重合法で行

う場合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体、両親媒性グラフトポリマーおよび必要に応じて用いる油溶性重合開始剤と共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペーストを、必要に応じて水溶性重合開始剤を含有する水性媒体中に分散させる。そして、重合温度(一般に40~90℃)に加熱、または紫外線照射することによりカプセル皮膜を形成させる。水溶性重合開始剤を用いる場合はディスペーション形成後、反応温度にて開始剤水溶液を滴下する方法が好ましい。また、この際に、カプセル化効率を向上させるため、反応前にc.m.c.(臨界ミセル濃度)以下の濃度条件で少量の界面活性剤を添加するなど公知の手法を適宜利用しうる。

【0040】in-Situ重合法で用いるのに好ましいカプセル皮膜形成モノマーには以下に示す $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物が挙げられる。

【0041】(I)分子内に1個の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有するもの：

【0042】1)カルボキシル基含有単量体

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等；

【0043】2)ヒドロキシル基含有単量体

例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコール等；

【0044】3)含窒素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等；

【0045】4)重合性アミド

例えば、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド等；

【0046】5)重合性ニトリル

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等；

【0047】6)アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等；

【0048】7)重合性芳香族化合物

例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン等；

【0049】8) $\alpha$ -オレフィン

例えば、エチレン、プロピレン等；

【0050】9)ビニル化合物

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等；

【0051】(II)分子内に2個以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有するもの：

【0052】10)ジエン化合物

例えば、ブタジエン、イソプレン等；

【0053】11)多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステルまたは2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物

例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタジアカリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等；およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0054】好ましい重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチル-1-オキシド、ラウロイルパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシドのような有機過酸化化合物；アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル)バレロニトリルおよびアゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリドのような有機アゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過酸化水素のような無機水溶性ラジカル開始剤；レドックス系開始剤などが挙げられる。

【0055】本発明に用いる他のカプセル皮膜形成法には、ポリイソシアネートの一部加水分解(一部アミン化)反応に基づくポリウレア形成法が挙げられる。まず、上述のポリイソシアネート群から選ばれる少なくとも一種のポリイソシアネートを疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペースト

を水性媒体中に分散させた後に、50～90℃に加熱してイソシアネート基の一部を水により加水分解する。そのことにより重合反応が進行し、ポリウレアのカプセル皮膜が形成される。

【0056】また、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの自己縮合反応を用いてカプセル皮膜を形成させることもできる。この場合はカプセル皮膜形成モノマーにメラミンホルムアルデヒドプレポリマー(メチロール基の一部がアルコールによりエーテル化されているプレポリマーで代表的なものに部分的ブチル化メラミン樹脂がある)を用いる。まず、部分的にブチル化されたメラミン樹脂(50～90%のメチロール基がブチルアルコールによりエーテル化されているものが好ましい。)を疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。次いで、得られるペーストを水性媒体中に分散させた後に、クエン酸のような弱酸を添加することによりpHを弱酸性域(pH3～6が好ましい)に調節する。そして、好ましくは40～70℃の温度範囲に加熱することでメチロール基間の自己縮合反応に基づくメラミンホルムアルデヒド樹脂のカプセル皮膜が形成される。

【0057】粉体のカプセル化にあたり、上述の両親媒性グラフト高分子を用いると、疎水性粉体への吸着性と水媒体への分散性の両方の性能が十分に発揮される。その結果、カプセル形成時の安定性および樹脂被覆性が向上する。また、疎水性粉体分散ペーストを水性媒体中に分散させる際に親水性分散安定剤を添加する必要がないので、耐水性に優れるカプセル皮膜が形成される。

【0058】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されない。特に断らない限り、配合量を示す「部」は重量基準である。

【0059】

【調製例1】両親媒性グラフトポリマー(1)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1022(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0(化薬アクゾ製のt-ブチルパーオクトエート)のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0060】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ

マーの数平均分子量はGPC測定により4,300であった。

【0061】

【調製例2】両親媒性グラフトポリマー(2)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル111部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1024(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)267部およびスチレンモノマー160部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(6部のカヤエステル0と252部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0062】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定により4,000であった。

【0063】

【調製例3】両親媒性グラフトポリマー(3)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、133部のRA-1022、TBAS(日東化学製のt-ブチルアクリルアミドスルホン酸)のN,N-ジメチルエタノールアミン中和物5部およびスチレン260部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(4.2部のカヤエステル0と262部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0064】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定7,000であった。

【0065】

【調製例4】両親媒性グラフトポリマー(4)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、アクアロンHS-10(第一工業製薬製のノニオンアニオン性マクロモノマー)320部およびスチレンモノマー80部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(2部のカヤエステル0と260部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0066】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ



マーの数平均分子量はGPC測定10,000であった。

【0067】

【調製例5】両親媒性グラフトポリマー(5)の調製  
攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてキシレン135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、アデカリアソープSE-30N(旭電化工業製のノニオンアニオン性マクロモノマー)120部およびスチレンモノマー280部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のキシレン溶液(2部のカヤエステル0と262部のキシレンとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0068】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定8,000であった。

【0069】

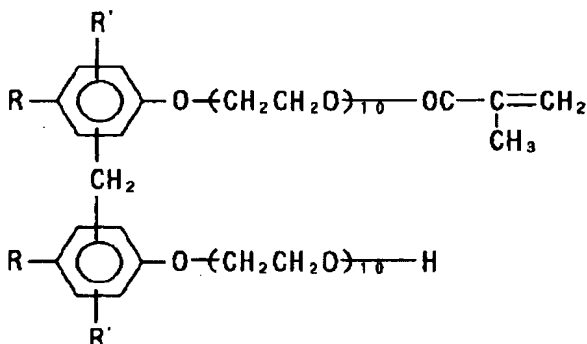
【参考例1】攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-951(日本乳化剤製のノニオン性マクロモノマー;以下に構造式を示す)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間攪拌を続けた。

【0070】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定4,300であった。

【0071】

【化6】

RA-951



【0072】

【実施例1】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(1)(調製例1)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オ

キサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで料分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0073】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鉄化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP(化業アクゾ製のラウロイルパーオキシド)をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は15時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0074】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、85℃まで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマикроカプセル分散体を得た。

【0075】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.2ミクロンであった。

【0076】

【実施例2】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(2)(調製例2)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、無機顔料カーボンブラック70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別した分散ペーストを得た。

【0077】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーとしてスーパーベッカミンL-117-60(大日本インキ化学製のブチル化メラミン樹脂)20部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0078】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%クエン酸水溶液でpH3.0に調整した後、40℃で3時間反応させることにより目的のマикроカプセル分散体を得た。

【0079】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂により粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は0.3ミクロンであった。

#### 【0080】

【実施例3】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(3)(調製例3)の樹脂溶液20部(樹脂固形物10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびN,N-ジメチルホルムアミド60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0081】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は20時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0082】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40℃で3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0083】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.8ミクロンであった。

#### 【0084】

【実施例4】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(4)(調製例4)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉体状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0085】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、セバシン酸クロリド15部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混

練した後、イオン交換水600部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0086】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、40℃まで昇温した後、1,6-ヘキサメチレンジアミン10部を0.5時間かけて滴下し、さらに2時間界面重合反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0087】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.3ミクロンであった。

#### 【0088】

【実施例5】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料ファストエローG70部およびキシレン70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0089】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてトルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0090】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、70℃で5時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0091】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.1ミクロンであった。

#### 【0092】

【実施例6】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グランドゲージを用いて目視で最大

10

20

30

40

50

5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0093】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0094】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレングリコール10部を加えて40℃で3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0095】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.0ミクロンであった。

【0096】

【比較例1】粉体分散樹脂と乳化分散剤と併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:タマノール350(荒川化学製のロジン変性フェノール樹脂)10部、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0097】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、エマノーン3299(ノニオン性界面活性剤;花王社製のポリエチレングリコールジステアレート)およびイオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、30分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0098】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40℃で3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の20%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察す

ることで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は5.7ミクロンであった。

【0099】

【比較例2】粉体分散樹脂と乳化分散剤とを併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:JSR Butyl 065(日本合成ゴム製のイソブチレン-イソプレン共重合樹脂)の20%キシレン溶液100部、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0100】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、トルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、10%ポリビニルアルコール水溶液10部、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、60分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0101】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、70℃まで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の25%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は8.2ミクロンであった。

【0102】

【比較例3】ノニオン性グラフトポリマーを分散剤に用いた場合

疎水性粉体分散ペースト調製工程:参考例1の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20℃、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0103】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鉄化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP(ラウロイルパーオキシド化薬アクゾ製)をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。

【0104】乳化分散に際しては凝集物が多量に生じ、調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、5分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0105】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジェチレングリコール10部を加えて40℃で3時間界面重合させるスケジュールで反応を行ったが、反応開始後0.5時間で反応固形分がすべて凝集したため、途中で反応を中断した。

【0106】

【実施例7】実施例および比較例で調製したマイクロカプセル化粉体状添加剤を配合した塗料の評価  
アクリル-スチレン樹脂エマルジョン(固形分50%)100部に対して、実施例1～6および比較例1～2のカプセル化顔料もしくはカプセル化固体防汚剤または防カビ剤の凍結乾燥品10部を分散配合した塗料の貯蔵安定性および耐水性を評価した。結果を以下の表1に示す。

【0107】評価法

貯蔵安定性:20℃において放置し、沈降物が生じるまでの期間を測定した。

耐水性:固形分50%のエマルジョンである塗料を25ミル

10

20

のアプリケーションでガラス板上に塗布し、乾燥(40℃1日)させた塗膜をスポット状に水と接触させて15分間放置し、目視評価した。

【0108】

【表1】

|      | 貯蔵安定性     | 耐水性      |
|------|-----------|----------|
| 実施例1 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例2 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例3 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例4 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例5 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 実施例6 | 3ヶ月異常なし   | 変化なし     |
| 比較例1 | 18日で沈降物確認 | 白化(一部溶解) |
| 比較例2 | 25日で沈降物確認 | 白化       |

【0109】

【発明の効果】耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体が得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 C 3/10

P B Z

6904-4J

C 0 9 D 7/12

P S J

7211-4J

// C 0 8 F 299/02

M R S

7442-4J

C 0 8 L 33/14

L H T

7921-4J

(72)発明者 石井 敬三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 石倉 慎一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内